

## ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2007 О.В. Зизевских, О.В. Бобрешова<sup>1</sup>, Л.А. Новикова<sup>2</sup>

Липецкий государственный технический университет,

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup>Воронежская государственная лесотехническая академия

Поступила в редакцию 10.02.07

С помощью метода хронопотенциометрии исследован электроосмотический перенос растворителя в электромембранных системах с мембранами МА-41И и МА-100 и растворами глицината и глутамината натрия. Показано, что числа переноса воды коррелируют с удельными влагоемкостями мембран. С ростом концентрации равновесного раствора электроосмотическая проницаемость мембран уменьшается.

### ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные методы получения и очистки аминокислот приобретают в последнее время все большее значение [1 – 3]. Использование электродиализа с ионообменными мембранами позволяет не только отделить аминокислоты от других веществ, но и осуществить конверсию аминокислоты из ее соли [4]. Главной проблемой, возникающей при электродиализной очистке аминокислот, является электроосмотический перенос растворителя через ионообменные мембраны, который лимитирует степень электродиализного концентрирования. В [4, 5] показано, что электроосмотический перенос при электродиализной конверсии моногидрохлорида лизина в гидрат лизина значительно превышает перенос растворителя в электромембранных системах с растворами минеральных электролитов. Электроосмотический перенос растворителя, возникающий в электромембранных системах с растворами неорганических солей, хорошо изучен [6 – 14]. В то же время систематические исследования влияния концентрации внешнего раствора, природы аминокислоты и мембраны на электроосмотический перенос при электродиализе практически отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей переноса растворителя через анионообменные мембраны при транспорте анионов аминокислот. Конкретной задачей стала оценка электроосмотических проницаемостей и чисел переноса воды через гетерогенную мембрану МА-

41И и гомогенную мембрану МА-100 в растворах глутамината и глицината натрия и выявление влияния характеристик системы на электроосмотические проницаемости исследуемых мембран.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основными процессами переноса растворителя в мембране, находящейся в электрическом поле, являются диффузия, электроосмос и осмос [15]. В результате электроосмоса и противоионы, и коионы могут переносить с собой определенное количество воды. Этот процесс включает в себя как собственно электроосмос, так и перенос воды в связи с первичной гидратацией ионов. Перенос растворителя в значительной степени определяется гидратируемостью противоиона. Так, например, электроосмотические проницаемости мембран в формах щелочных металлов уменьшаются от лития к калию. Противоион движется не только с первичной гидратной оболочкой, но вовлекает также вторичную, а, возможно, и последующие, образующие сложную гидратную атмосферу иона. Четкая зависимость электроосмотической проницаемости от плотности тока не установлена, хотя, особенно в разбавленных растворах, наблюдается тенденция к некоторому уменьшению проницаемости мембран с ростом силы тока [6, 8]. Еще одна причина переноса воды – это сила трения между «свободными» молекулами воды и мигрирующими ионами. В этом случае перенос воды вызван электроконвекцией. Такое движение воды обусловлено в основном движением противоионов, т. к.

## ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

содержание коионов в фазе мембраны мало, и сила трения, действующая на воду с их стороны, не компенсирует силу трения противоионов. Интенсивность этого вида переноса зависит от концентрации противоионов, напряженности поля, сопротивления материала мембраны потоку жидкости.

В [16] с применением метода хронопотенциометрии определены числа переноса ионов через ионообменные мембраны. В [17] была решена электродиффузионная задача и получено соотношение, связывающее переходное время  $w^*$  с обобщенным числом переноса  $t_{1,s}$  в системе с горизонтально расположенной катионитовой мембраной при наложении на систему постоянного тока:

$$\tau^* @ \pi D_1 \frac{d \cdot \alpha \beta \beta \cdot C_1^0 z_1 F \bar{U}}{\bar{A} \cdot \alpha \beta t_{1,s} 01 \bar{g} b \left| \frac{C_1^0 z_1 F \bar{U}}{2i_0} \right|} \quad (1)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициент диффузии противоиона и коиона соответственно,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $C_1^0$  – исходная концентрация, моль/л;  $z_1, z_2$  – зарядовые числа противоиона и коиона соответственно;  $d = -z_2/z_1$ ;  $e = D_2/D_1$ ;  $i_0$  – плотность тока,  $\text{мА}/\text{см}^2$ ;  $t_{1,s}$  – обобщенное, усредненное по времени число переноса противоиона на границе «мембрана/раствор». Таким образом, с помощью хронопотенциометрии можно оценивать числа переноса ионов на границе раздела мембрана/раствор и числа переноса ионов в мембранах. В [18] метод хронопотенциометрии был впервые применен для оценки электроосмотической проницаемости катионообменных мембран в растворах моногидрохлорида лизина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные анионообменные мембраны МА-41И и МА-100, имеющие одинаковые ионогенные группы (четвертичного аммониевого основания  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ). Мембрана МА-41И, изготовленная на основе ионита АВ-17 изопористой структуры, является гетерогенной и в качестве наполнителя содержит полиэтилен. Гомогенную мембрану МА-100 изготавливают сополимеризацией стирола и дивинилбензола в гранулах набухшего полиэтилена низкой плотности, экструзией совмещенной полимерной системы полиэтилен - сшитый полистирол в матрице мембраны и последующей химической обработкой [19].

Структуры исследованных аминокислот показаны на рисунке 1.

Выбор аминокислот обусловлен их принадлежностью к различным классам: глицин относится к

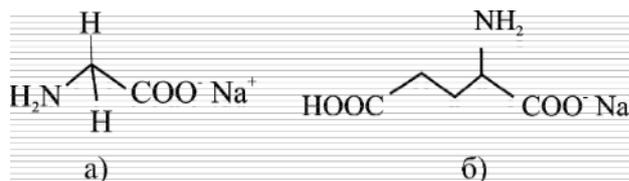


Рис. 1. Структуры глицината (а) и глутамината натрия (б).

нейтральным аминокислотам и глутаминовая кислота с двумя карбоксильными группами – к кислотам. В настоящей работе были исследованы следующие пары аминокислота – мембрана: глутаминат натрия – МА-41И; глутаминат натрия – МА-100; глицинат натрия – МА-41И; глицинат натрия – МА-100. Концентрации растворов находились в интервале 0,01 – 0,05 моль/л.

Перед экспериментом мембраны переводили в соответствующие аминокислотные формы по обычной методике [20]. Влагосодержание мембран в аминокислотных формах определяли гравиметрическим методом. Согласно литературным данным [21], ток в анионообменных мембранах переносят анионы аминокислот. Таким образом, в исследованных мембранах единственными противоионами и, следовательно, основными переносчиками электричества являются глицинат- и глутаминат-ионы.

Исследования нестационарного электропереноса в растворах аминокислот различных концентраций были проведены с помощью хронопотенциометрических измерений. Хронопотенциометрический метод позволяет изучать процессы массопереноса в электрообменных системах в сильно неравновесных условиях и при интенсивных токовых режимах, вследствие чего время завершения процесса сокращается до нескольких секунд.

Измерения проводились в ячейке из оргстекла (рис. 2.) с горизонтально расположенной мембраной (1), которая разделяла камеры обессоливания

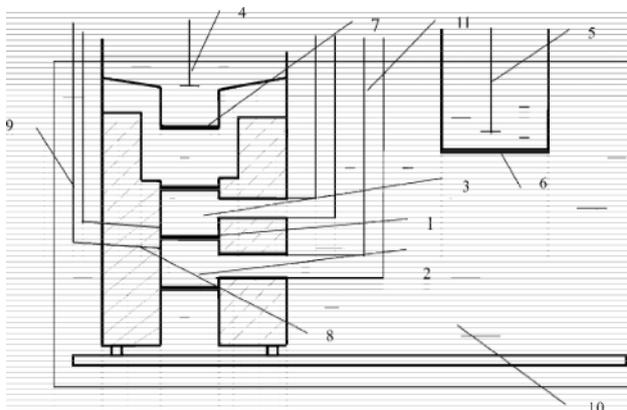


Рис. 2. Ячейка для хронопотенциометрических измерений.

(2) и концентрирования (3), соединенные узким каналом. Камера обессоливания находилась под, а камера концентрирования - над мембраной. Такое расположение камер было обеспечено помещением анода (4) над мембраной, а катода (5) – в объеме раствора. Таким образом, внешняя разность потенциалов во всех случаях была приложена таким образом, что ионы, переносимые через мембрану, двигались снизу вверх. Тогда у нижней поверхности мембраны образуется зона с пониженной концентрацией электролита, а у верхней – с повышенной. В результате плотные слои раствора в нижней камере не дают возможности обессоливаемому раствору спуститься вниз, в верхней камере происходит обратное явление. Такое расположение электродов и мембран позволяет исключить естественную конвекцию раствора. Рабочая площадь мембраны составляла 1 см<sup>2</sup>.

Электроды 4 и 5 были изготовлены из платинированного титана. Чтобы предотвратить попадание продуктов электродных реакций в рабочий раствор, анод и катод были отделены от раствора анионо- и катионообменными мембранами соответственно (6,7). К мембране сверху и снизу на расстояние около 0,5 см были подведены хлорсеребряные электроды (8), с помощью которых измерялось падение напряжения по обе стороны мембраны в процессе электропереноса. Проводники (9), находящиеся в растворе, были изолированы.

Ячейка была помещена в стеклянную емкость (10), заполненную рабочим раствором. К верхней и к нижней камерам были подведены тонкие шланги из ПВХ (11), по которым в камеры подавался свежий рабочий раствор. Такие же шланги были предусмотрены для отвода раствора (на рис. 2 не показаны). Все шланги снабжались зажимами. Выходы шлангов были подведены близко к поверхности мембраны. Камеры концентрирования и обессоливания сверху и снизу дополнительно ограничивались анионообменными мембранами (12).

Постоянную силу тока задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1. Зависимость падения напряжения от времени фиксировали самописцем. Рабочая плотность тока для каждого раствора была подобрана так, чтобы переходное время было не меньше 3-х секунд (такие времена из-за инерционности самописца не фиксируются) и не превышало 2-х мин, т. к. при таких временах трудно предохранить раствор от сотрясений. Таким образом, диапазон плотностей тока составил от 0,5 до

28 мА/см<sup>2</sup> в зависимости от концентрации раствора. Переходные времена определяли графически методом касательных [22]. Каждое измерение проводили 5-15 раз.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения удельного влагосодержания мембран в аминокислотных формах приведены в таблице.

*Таблица*

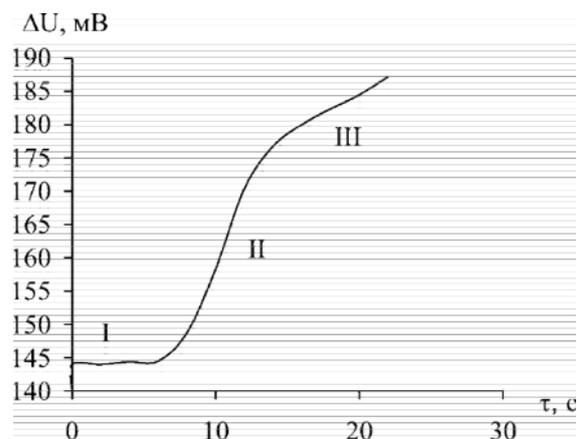
Влагосодержание мембран МА-41И и МА-100 в аминокислотных формах.

Мембрана	МА-41И		МА-100	
	Влагосодержание, %	Glu <sup>-</sup>	45,6	Glu <sup>-</sup>
	Gly <sup>-</sup>	52,2	Gly <sup>-</sup>	55,1

В ходе хронопотенциометрических исследований были получены зависимости падения напряжения на мембране от времени при пропускании через систему постоянного тока (хронопотенциограммы). В качестве примера на рис. 3 приведена хронопотенциограмма для системы «GluNa – МА-41И» в растворе концентрации 0,1 моль/л при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>.

Начальная величина падения напряжения ( $w=0$ ) обусловлена сопротивлением мембраны и прилегающих к ней слоев свободного раствора.

При пропускании тока через мембрану (участок I) наблюдается незначительный, практически линейный рост падения напряжения, вызванный омической и концентрационной поляризацией системы



**Рис. 3.** Зависимость падения напряжения на мембране от времени в системе «0,1 М раствор GluNa – МА-41И» при пропускании тока плотностью 10 мА/см<sup>2</sup>.

## ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

вследствие уменьшения концентрации раствора у нижней поверхности мембраны. Из-за отсутствия конвективных потоков у обеих поверхностей мембраны образуются области с повышенной (вверху) и пониженной (внизу) концентрацией раствора. При этом повышение сопротивления диффузионного слоя, расположенного ниже мембраны, не компенсируется понижением сопротивления диффузионного слоя с повышенной концентрацией по другую сторону мембраны. При расходовании всего вещества в примембранном слое падение напряжения начинает быстро изменяться. В момент, когда концентрация раствора у нижней поверхности мембраны падает до нуля, происходит очень быстрый (в некоторых системах скачкообразный) рост падения напряжения (участок II). На последнем участке кривой процесс продолжает протекать в условиях предельного диффузионного тока. Монотонный рост падения напряжения при временах, превышающих переходное (участок III), видимо, связан с продолжением изменения концентрации вещества в объеме раствора со стороны мембраны, принимающей противоионы, или образованием дополнительных носителей заряда (протонов и гидроксид-ионов), а также изменением температуры (разогревом) и нарушением стратификации раствора у нижней поверхности мембраны в запредельных условиях.

Экспериментальные значения переходных времен превышали рассчитанные по уравнению (1) без учета электроосмотического переноса и разница находилась за пределами доверительных интервалов.

Мы предположили, что различие экспериментальных и рассчитанных значений переходного времени связано с тем, что в процессе электропереноса растворитель переносится не только в гидратных оболочках ионов аминокислот. Вследствие их большего размера и поляризуемости по сравнению с неорганическими ионами, вода может переноситься под влиянием результирующей скорости движения ионов. Этот эффект получил название «эффекта прокачивания» [23] и был обнаружен для переноса крупных органических ионов тетраэтил- и тетрабутиламмония через мембрану МФ-4СК в [24]. Данный эффект приводит к появлению дополнительного конвективного потока растворителя в потоке вещества. Применительно к рассматриваемым ЭМС это равносильно увеличению концентрации у нижней поверхности мембраны. В результате время «обнуления» концентрации раствора аминокислоты на этой границе с мембраной (т. е., изменяемое переходное время) увеличивается.

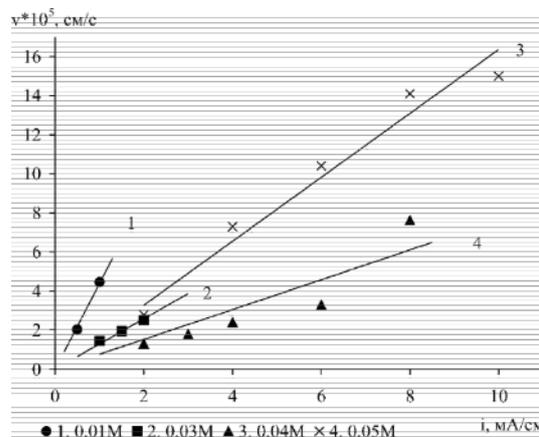
Чтобы учесть дополнительную конвективную составляющую переноса ионов аминокислот,  $j_i^k \approx v \zeta C_i$ , уравнение потока вещества записали следующим образом:

$$J_i \approx 0 D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + 0 \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} + v \zeta C_i. \quad (2)$$

При постановке нестационарной электродиффузионной задачи, учитывающей конвективное движение воды по нормали к поверхности мембраны со скоростью  $v$ , полагали, что в гальваностатическом режиме скорость движения воды в ЭМС остается неизменной и определяется только силой тока и электрохимическими свойствами мембраны (электропроводность, подвижность противоионов, влагоемкость). Такое допущение оправдано, если раствор электролита достаточно разбавленный (в этом случае можно считать, что число переноса противоиона в мембране равно единице) и физико-химические свойства мембраны не изменяются за время протекания процесса.

Полагая, что наблюдаемое увеличение переходного времени по сравнению с расчетным в ЭМС с аминокислотами однозначно связано с наличием электроосмотического потока растворителя в этих системах, с помощью пакета программ MathCad путем подстановки экспериментальных величин переходных времен в пространственно-временное распределение концентрации были найдены линейные скорости движения растворителя через мембрану  $v$ , см/с.

Зависимости скоростей движения растворителя через исследованные мембраны от плотности тока в растворах различных концентраций показаны на рис. 4 – 7.



**Рис. 4.** Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-41И от плотности тока в растворах глутамината натрия различных концентраций.

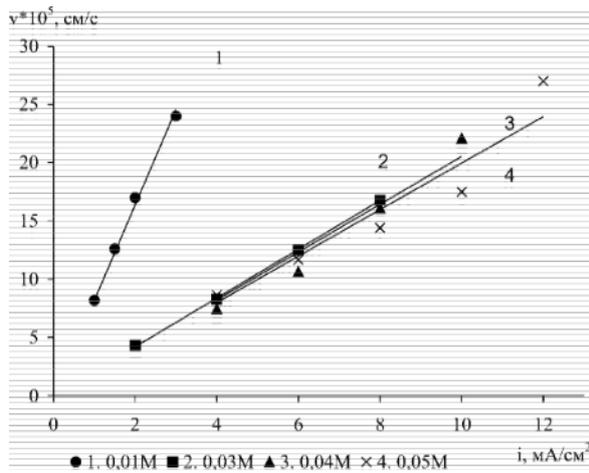


Рис. 5. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-100 от плотности тока в растворах глутамината натрия различных концентраций.

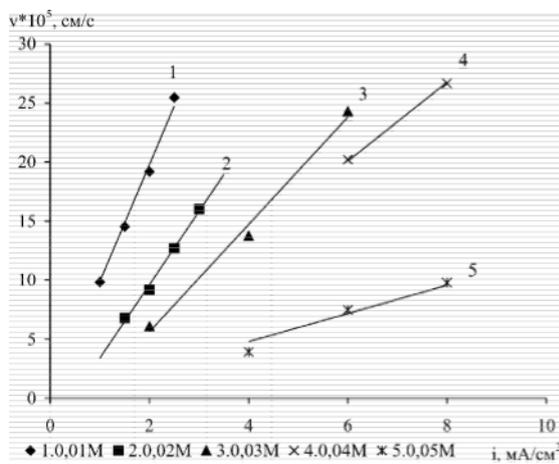


Рис. 6. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-41И от плотности тока в растворах глицината натрия различных концентраций.

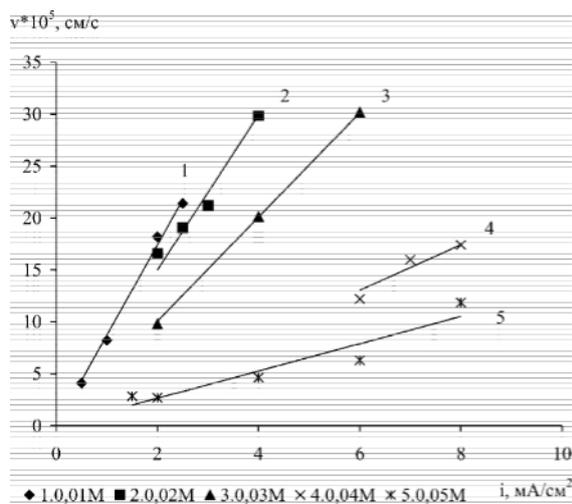


Рис. 7. Зависимость скорости переноса воды через мембрану МА-100 от плотности тока в растворах глицината натрия различных концентраций.

Из значений скорости движения воды в каждой системе были найдены электроосмотические проницаемости исследуемых мембран и числа переноса воды в них. Электроосмотическая проницаемость мембраны определяется выражением:

$$D_l \approx \frac{V}{S\tau i} \quad (3)$$

Эта величина связана с линейной скоростью переноса воды так:

$$D_l \approx \frac{v}{i} \quad (4)$$

Из рисунков 4 – 7 видно, что зависимости скоростей переноса воды через мембраны описываются прямыми линиями, выходящими из начала координат, что говорит о независимости электроосмотических проницаемостей мембран от плотности тока. Так как зависимости линейны, электроосмотические проницаемости мембран вычисляли из тангенса угла наклона каждой прямой, т. е.

$$D_l \approx \frac{dv}{di} \quad (5)$$

Число переноса воды  $t_w$ , моль  $H_2O$ /Фарадей, вычисляли так:

$$t_w \approx \frac{D_l \rho}{M_{H_2O}} F, \quad (6)$$

где  $M_{H_2O}$  – молярная масса воды, г/моль;  $\rho$  – плотность воды, г/мл;  $F$  – число Фарадея, 96500 Кл/Фарадей. При расчетах принимали, что плотность воды равна единице. Зависимости чисел переноса воды от концентраций растворов для всех систем приведены на рисунке 8.

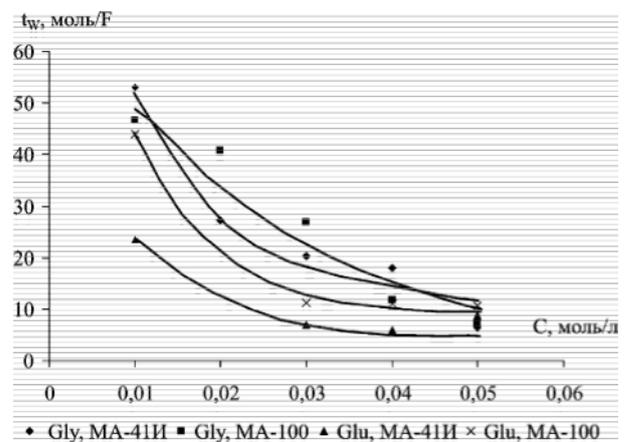
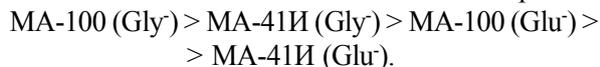


Рис. 8. Зависимости чисел переноса воды через анионообменные мембраны от концентрации растворов глицината и глутамината натрия.

## ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМ С МЕМБРАНАМИ МА-100 И МА-41И В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ГЛИЦИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Электроосмотические проницаемости мембран МА-41И и МА-100 изменяются в следующем ряду практически для всех исследованных концентраций:



В то же время числа переноса воды через мембраны в аминокислотных формах заметно превышают числа переноса воды в мембранах, находящихся в растворах неорганических солей. Это мы связываем с эффектом «прокачивания» растворителя крупными органическими ионами аминокислот.

Известно, что между электроосмотической проницаемостью и удельной влагоемкостью ионообменного материала существует прямо пропорциональная зависимость [25]. Результаты проведенных нами экспериментов находятся в соответствии с рядом влагоемкостей изученных мембран (таблица), и эта характеристика оказывает наибольшее влияние на электроосмотическую проницаемость мембраны. В наиболее обводненной мембране МА-100 перенос воды максимален. Что касается влияния природы аминокислоты, то подвижность аниона глицина меньше подвижности аниона глутаминовой кислоты, кроме того, и размер его минимален. Так как заряды изученных ионов одинаковы, меньший радиус иона глицина обеспечивает ему наибольшую объемную плотность заряда и, следовательно, наибольшую гидратируемость. Такие свойства аниона глицина обеспечивают больший электроосмотический перенос мембран в глициновой, чем в глутаминовой форме. С ростом концентрации раствора электроосмотический перенос через все мембраны уменьшается. При этом уменьшаются и различия в электроосмотической проницаемости мембран. Это связано с уменьшением влагосодержания мембраны и количества свободной воды в ней, то есть, происходит снижение количества перенесенной воды по конвективному механизму. Значения чисел переноса воды в ионообменных мембранах начинают в основном определяться числом динамической гидратации противоиона.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошник В. А., Елисеева Т. В., Котова Д. Л. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 29. № 6. С. 794 – 795.
2. Елисеева Т. В., Шапошник В. А. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 1. С. 73 – 76.

3. Fares Asmaa, Sandeaux Jacqueline, Sandeaux Roger etc. // J. Membr. Sci. 1994. V.89. № 2. P. 83 – 91.

4. Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А. и др. // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. 2000. № 1. С. 7 – 9.

5. Новикова Л. А., Кулинцов П. И., Бобрешова О. В., Бобылкина О. В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1016 – 1019.

6. Певницкая М. В., Козина А. А., Евсеев Н. Е. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Т. 4. № 9. С. 137 – 141.

7. Березина Н. П., Демина О. А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1098 – 1104.

8. Лебединская Г. А., Бобринская Г. А. / Теория и практика сорбционных процессов. // Воронеж. 1985. вып. 17. С. 116 – 119.

9. Miyamoto Manabu, Nakahari Takashi, Yoshida Hideo etc. // J. Membr. Sci. 1989. V. 41. P. 377 – 391.

10. Indusekhar V. K., Krishaswancy N. *Electrodialysis. Part V.* // Indian. J. Technol. 1965 V. 3. № 11. P. 358 – 360.

11. Volkov V. I., Nesterov I. A., Pukhov K. K. etc. // Int. Soc Electrochem. Vilnius. 1986. Aug. 24 – 31. Meet. 37. Extend. Abstr. Vol. 2.

12. Березина Н. П., Гнусин Н. П., Мешечков А. И. и др. / Теория и практика сорбционных процессов. // Воронеж. 1989. вып. 20. С. 142 – 149.

13. Гнусин Н. П., Демина О. А., Березина Н. П. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 9. С. 1247 – 1249

14. Березина Н. П., Тимофеев С. В., Демина О. А. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 7. С. 1050 – 1058.

15. Ласкорин Б. Н., Смирнова Н. М., Гантман М. Н. Ионообменные мембраны и их применение. // М: Госатомиздат. 1961. С. 200.

16. Audinos R., Richelin G. // Int. Soc Electrochem. Vilnius. 1986. Aug. 24 – 31. Meet. 37. Extend. Abstr. Vol. 2. P. 319 – 320.

17. Бобрешова О. В., Коржов Е. Н., Харева Т. Ш. и др. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 12. С. 1668 – 1671.

18. Новикова Л. А., Кулинцов П. И., Бобрешова О. В. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1016 – 1019.

19. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: ОКП 36311: Номенклатурный каталог / НИИ-ТЭХИМ. М. 1977. С. 34.

20. Салдадзе К. М., Паиков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. / Под ред. К. М. Салдадзе. // М.: Гос. науч. – тех. изд-во химической литературы. 1960. С. 356.
21. Кулинцов П. И., Бобрешова О. В., Аристов И. В. и др. // Электрохимия. 2000. Т. 36. №3. С. 365 – 368.
22. Захаров М. С. Хронопотенциометрия. // М.: Химия. 1978. С. 200.
23. Xie G., Okada T. // *Electrochimica Acta*. 1996. V.41.N 9. P. 1569.
24. Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Березина Н.П. // Росс. конф. с междунар. участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Туапсе. 17 – 20 мая 2005 г.: тез.докл. Краснодар. 2005. С. 103 -105.
25. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // *J. Membrane sci.* 1994. Vol. 86. P. 207.